

## 明細書

### 微細パターン形成材料およびそれを用いた微細パターン形成方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際、既に形成されたレジストパターン間の分離サイズまたはパターン開口サイズを縮小することにより、より微細なパターンを形成することができると共に、専用現像液を使用することなく、純水での現像が可能な微細パターン形成材料およびこの微細パターン形成材料を用いたパターン形成方法に関する。

#### 背景技術

[0002] LSI等の半導体素子の製造や、LCDパネルの液晶表示面の作成、サーマルヘッド等の回路基盤の製造等を始めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うため、基板上にレジストパターンを形成することが行われている。このレジストパターンの形成においては、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線等の活性光線にて感光性樹脂組成物を選択的に照射、露光した後、現像処理を行う、いわゆるフォトリソグラフィー法が利用されている。このフォトリソグラフィー法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。

[0003] 近年、半導体デバイス等の高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化されてきており、これに対応すべくg線、i線、エキシマレーザー等の短波長光源を利用した露光装置が使用され、また露光の際に位相シフトマスク等を用いることも行われている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィー技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成することは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトマスク等を用いる装置は高価である。このため、このような高価な装置を用いることなく、また従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、従来公知のパターン形成装置を用いてレジストパターンを形成し、この形成されたレジストパターンを実効的に微細化する方法が鋭意研究されてきた。そして、レジストパターンを実効的に微細化する方法の一つとして、公知の

感光性樹脂組成物、例えば化学增幅型フォトレジストを用い、従来法によりパターン形成を行った後、形成されたレジストパターン上に水溶性樹脂を含んでなる微細パターン形成材料からなる被覆層を施し、レジストを加熱および／または露光することにより、レジスト中に生成された酸あるいはレジスト中に存在する酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸によりレジスト近傍の被覆層を架橋、硬化させ、その後未架橋の被覆層を除去することによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くし、レジストパターンの分離サイズあるいはホール開口サイズを縮小してレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する方法が提案されている(例えば、特許文献1～4参照)。

[0004] 現在、レジストパターン上に微細パターン形成材料を塗布して被覆層を形成し、加熱および／または露光処理を行った後、現像して、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する方法する際、上記未架橋の被覆層を除去するために、専用現像液(例えば、特許文献5参照)や、水と水溶性有機溶媒の混合液からなる現像液が用いられている。これは、従来知られた微細パターン形成材料からなる被覆層が水に対し溶解性が悪いため、水のみでの現像を行うと被覆層の未架橋部を完全に除去することができず、現像の際溶け残りが発生し、現像欠陥が多数発生するためである。このため、現状では水のみでの現像による微細パターンの形成は現像欠陥発生の点から困難である。

[0005] 特許文献1:特開平5-241348号公報

特許文献2:特開平6-250379号公報

特許文献3:特開平10-73927号公報

特許文献4:特開平11-204399号公報

特許文献5:特開2002-49161号公報

特許文献6:特開平9-235318号公報

特許文献7:特開平9-235318号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] したがって、本発明の目的は、従来の問題の改善された、即ち、未架橋被覆層の

水への溶解性が向上され、水のみでの現像が可能で、水のみでの現像でも現像欠陥の発生が少なく、実使用上問題のない微細パターン形成材料を提供することである。

また、本発明の他の目的は、レジストパターン上に微細パターン形成材料を塗布してレジストパターン上に被覆層を形成し、レジストパターンの加熱などにより発生した酸を被覆層に拡散させることによりレジストパターンの近傍に架橋層を形成し、現像により未架橋被覆層を除去する方法において、水のみでの現像によっても現像欠陥の発生が少なく、実使用上問題のないレジストパターンを形成することのできる微細パターン形成方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意、研究検討を行った結果、水溶性樹脂、水溶性架橋剤および水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒とを含んでなる微細パターン形成材料において、微細パターン形成材料にアミン化合物を含有させることにより微細パターン形成材料を水現像可能とでき、上記課題が解決できること、また水溶性樹脂、水溶性架橋剤、アミン化合物として特定の材料を用いることにより、より的確に課題の解決が図られること、さらにアミン化合物の選択により上記課題を更に的確に解決でき、界面活性剤を添加することにより微細パターン形成材料の塗布性を向上できることを見出して、本発明をなしたものである。

[0008] すなわち、本発明は、水溶性樹脂、水溶性架橋剤、および、水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒を含んでなる微細パターン形成材料であって、前記微細パターン形成材料が、ヒドラジン、尿素、アミノ酸、グルコサミン誘導体、またはアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基の少なくとも何れか一種でアミノ基が部分的に保護されたポリアリルアミン誘導体からなる第1級アミン化合物およびそれらのジメチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、ジメチルエチルベンジルアンモニウム塩またはN-メチルピリジニウム塩からなる第4級アミン化合物から選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を含んでなり、微細パターン形成材料のpHが7.0を超えるものであることを特徴とする微細パターン形成材料に関する。

- [0009] また、本発明は、上記微細パターン形成材料において、水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール誘導体、ポリビニルピロドン誘導体およびポリアクリル酸誘導体から選ばれた少なくとも1種であり、水溶性架橋剤が、メラミン誘導体および尿素誘導体から選ばれる少なくとも1種である微細パターン形成材料に関する。
- [0010] さらに、本発明は、上記いずれかの微細パターン形成材料において、前記アミン化合物がポリアリルアミン誘導体であり、その分子量が1,000から10,000である微細パターン形成用材料に関する。
- [0011] また、本発明は、上記いずれかの微細パターン形成材料において、微細パターン形成材料に、界面活性剤が更に含まれることを特徴とする微細パターン形成材料に関する。
- [0012] また、本発明は、上記の微細パターン形成材料において、界面活性剤が、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホネートからなる陰イオン界面活性剤、ラウリルピリジニウムクロライド、ラウリルメチルアンモニウムクロライドからなる陽イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアセチレニックグリコールエーテルからなる非イオン界面活性剤から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする微細パターン形成材料に関する。
- [0013] また、本発明は、基板上にフォトレジストからなるレジストパターンを形成する工程、このパターン上に前記のいずれかの微細パターン形成材料を塗布し被覆層を形成する工程、前記レジストパターンと前記被覆層を加熱し、レジストパターンからの酸の拡散によりレジストパターンに隣接する部分を架橋硬化する工程、および前記加熱後被覆層を水現像する工程を含んでなることを特徴とする微細パターンの形成方法に関する。

## 発明の効果

- [0014] 本発明において、微細パターン形成材料にアミノ化合物を含有させることにより、水現像可能な微細パターン形成材料が得られる。この水現像可能な微細パターン形成材料を用いて、加熱などにより酸を発生するレジストパターン上に被覆層を形成し、加熱によりレジストパターン近傍の被覆層を架橋硬化させ、現像することにより、水現

像によっても現像欠陥数が減少され、実使用上問題のないパターンを形成することができる。また、微細パターン形成材料に更に界面活性剤を含有させることにより、最小塗布量を低減した微細パターン形成材料およびそれを用いるパターン形成方法が提供される。本発明の微細パターン形成材料およびこの微細パターン形成材料を用いる微細パターン形成方法により、半導体等の電子部品や三次元微細構造物製造のための微細加工において、露光波長の限界解像度以下のサイズパターンを、設計通りのデザインルールに従って、高精度、高スループット、安価に形成することができる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]微細パターン形成材料を用いて、レジストパターンを太らせ、レジストパターン間のサイズを狭くし、実効的にレジストパターンの微細化を行う方法を説明する工程説明図である。

### 符号の説明

[0016] 1 基板

2 フォトレジスト層

3 レジストパターン

4 微細パターン形成材料による被覆層

5 現像液不溶性の架橋・硬化層

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

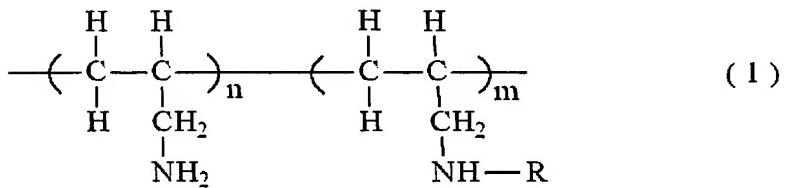
本発明は、従来公知の微細パターン形成材料に改良を加え、水のみでの現像を可能にしたものである。従来公知の微細パターン形成技術においては、例えば特許文献3に示されているように、水溶性樹脂および水溶性架橋剤を微細パターン形成材料の主成分として用い、これらを水又は水と水溶性有機溶媒との混合液を溶媒として用いて溶解して微細パターン形成材料を形成し、これにより得られた微細パターン形成材料を、酸を供給する第1のレジストパターン上に塗布し、該レジストパターン上に微細パターン形成材料からなる被覆層を形成した後、加熱などにより第1のレジストパターンから発生した酸により、第1のレジストパターンに接する部分において架橋反

応を惹起せしめ、被覆層に架橋膜を形成し、未架橋部分を専用現像液を用いて現像して除去する方法が採られている。現像を行う際、専用現像液が用いられていたのは、先にも述べたように被覆層の未架橋部分の水に対する溶解性が悪く、水のみの現像では現像欠陥が多数発生するためであり、現像液に界面活性剤や水溶性有機溶媒を加えることにより、現像液の未架橋部分に対する溶解性を高め、現像欠陥の少ないパターンの形成を行っていたのである。

- [0018] 本発明においては、微細パターン形成材料にアミン化合物を添加することにより、アミン化合物が水溶性樹脂の溶解促進剤として働き、これによって未架橋部分の水への溶解性が高められ、被覆層の水のみでの現像が可能となったものであるが、アミン化合物として第1級アミン化合物、第4級アミン化合物を用いる場合、水溶性樹脂の溶解促進効果が大きく、未架橋部分の水への溶解性が向上し、現像欠陥についての改善がより見られるため、アミン化合物としてはこれら第1級アミン化合物および第4級アミン化合物が好ましいものである。
- [0019] 本発明の微細パターン形成材料に使用されるアミン化合物としては、例えば、ヒドラジン、尿素、アミノ酸、グルコサミン誘導体、またはポリアリルアミン誘導体からなる第1級アミン化合物およびそれらのジメチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、ジメチルエチルベンジルアンモニウム塩またはN-メチルピリジニウム塩からなる第4級アミン化合物が挙げられる。これらアミン化合物の中では、ポリアリルアミン誘導体が好ましいものである。グルコサミン誘導体としては、グルコサミンおよびその酢酸塩などが挙げられる。また、ポリアリルアミン誘導体は、アリルアミンの重合体あるいはアリルアミンと他のモノマーとの共重合体におけるアリルアミンのアミノ基をアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基等で部分的に保護したものである。アリルアミンへの前記保護基の導入は、公知の方法によって行うことができる(例えば、特許文献6参照)。ポリアリルアミンのアミノ基を保護基で部分的に保護する目的は、微細パターン形成材料のポリアリルアミンに起因する塩基性をコントロールして、レジスト層から発生する酸が過剰に捕捉されてレジスト被覆層の架橋に要する有効な酸の量が減少する問題を抑制するためである。上記他のモノマーとしては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル

酸などを挙げることができる。共重合体におけるアリルアミンの量は、50モル%以上であることが好ましい。ポリアリルアミン誘導体の重量平均分子量は1,000から10,000であるものが好ましく、より好ましくは3,000～7,000である。ポリアリルアミン誘導体の重量平均分子量が1,000未満であると断面形状が悪化するという問題があり、また10,000を超えるとポリアクリルアミン誘導体の溶解性が悪くなるという問題がある。ポリアリルアミン誘導体として特に好ましいものは、次の一般式(1)で示されるポリアリルアミン誘導体である。

[0020] [化1]



[0021] (式中、Rはアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアルキルカルボニル基を表し、nおよびmは各繰り返し構成単位の比を表し、n+m=100である。)

[0022] 上記一般式(1)において、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基およびアルキルカルボニル基のアルキル基としては、炭素数1～3のアルキル基が好ましいものである。また、n:mは、20:80～80:20、好ましくは30:70～70:30であることが望ましい。nが20未満となると溶解促進効果が低下するという問題がでるため好ましくない。また、nが80を超えると塩基性が強くなりすぎ、レジスト層から発生する酸をトラップして、レジスト被覆層の架橋に有効な酸の量が減少するという問題がでるため好ましくない。

[0023] また、微細パターン形成材料には、上記アミン化合物の他に、水溶性樹脂、水溶性架橋剤および溶媒が含有される。水溶性樹脂は、水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒に溶解する限りいずれのものも用いることができる。このような水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール誘導体、ポリビニルピロリドン誘導体、ポリアクリル酸誘導体が挙げられる。これら水溶性樹脂のうちポリビニルアルコール誘導体の例としては、ポリビニルアルコールの水酸基をアセチル基、アセタール基

、ホルマール基、ブチラール基などの保護基で保護された変性ポリビニルアルコールが代表的なものとして挙げられる。ポリビニルアルコールの水酸基をアセチル基、アセタール基、ホルマール基、ブチラール基などで保護するための反応は公知の方法(例えば、特許文献7参照)によって行うことができる。ポリビニルピロリドン誘導体の例としては、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドン-ビニルアルコール共重合体、ビニルピロリドン-ビニルメラミン共重合体等が挙げられる。ポリアクリル酸の例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸とアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとの共重合体等が挙げられる。

[0024] 本発明において用いられる水溶性架橋剤は、酸により水溶性樹脂を架橋・硬化し、現像液に対し不溶性の膜を形成するものである限り、いずれのものであってよい。このような水溶性架橋剤としては、メラミン誘導体、尿素誘導体などが挙げられる。これら水溶性架橋剤のうちメラミン誘導体の例としては、メラミン、メキシメチル化メラミン、メキシエチル化メラミン、プロポキシメチル化メラミン、ヘキサメチロールメラミンなどが挙げられる。尿素誘導体としては、尿素、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素などが挙げられる。これら水溶性架橋剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができ、その配合量は水溶性樹脂100重量部当たり、5-60重量部、好ましくは10-30重量部である。

[0025] また、溶媒としては水または水と水溶性有機溶媒との混合液が用いられる。溶媒として用いられる水は、水であれば特に制限はなく、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオンを除去したもの、例えば純水が好ましい。一方、水溶性有機溶媒としては、水に対し0.1重量%以上溶解する溶媒であれば特に制限はなく、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール(IPA)等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエ斯特類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエ

一テルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができ、好ましいものとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブタノール等のC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>の低級アルコール、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これら溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これら溶媒は、微細パターン形成材料とした際に該材料が塗布されるレジストパターンを溶解しない範囲で用いられる。

[0026] また、本発明の微細パターン形成材料には、塗布性を向上させるために、界面活性剤やレベリング剤が、またさらに可塑剤等の添加剤が含有されてもよい。界面活性剤としては、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホネート等の陰イオン界面活性剤、ラウリルピリジニウムクロライド、ラウリルメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアセチレニックグリコールエーテル等の非イオン界面活性剤等が挙げられる。例えば、非イオン界面活性剤の例としては、川研ファインケミカル株式会社製のアセチレノール(商品名)、日信化学工業株式会社製のサーフィノール(商品名)、竹本油脂株式会社製のパイオニン(商品名)等が挙げられる。また、可塑剤としては、エチレングリコール、グリセリン、トリエチルグリコールなどが挙げられる。

[0027] 本発明の微細パターン形成材料は、水又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒100重量部当たり、水溶性樹脂を1—30重量部、好ましくは2—15重量部、水溶性架橋剤を0.1—10重量部、好ましくは0.1—5重量部、アミン化合物を0.1—5重量部、好ましくは0.1—4重量部含んでなることが好ましい。

- [0028] 本発明の微細パターン形成材料は、そのpHが7.0を超えるものである。前記した各成分を組み合わせたもののpHが7.0以下である場合には、塩基性化合物、特に有機塩基性化合物によりpHを調整することができる。
- [0029] 本発明の微細パターンの形成方法は、微細パターン形成材料として本発明の微細パターン形成材料を用いること、現像液として水を用いることを除いて、従来公知の方法が用いられる。したがって、レジストパターンを形成するために用いられるフォトレジスト、およびこれを用いてのレジストの形成方法は従来公知のフォトレジストおよび従来公知のレジスト形成法のいずれのものであってもよい。なお、レジストパターンは、加熱により酸を微細パターン形成材料からなる被覆層に拡散、供給できるものであることが必要である。このような酸供給性レジストパターンを形成することができるフォトレジストとしては、化学增幅ポジ型フォトレジストが好ましいものとして挙げられる。また、微細パターン形成材料によるレジストパターンへの被覆法は従来公知の方法の何れの方法も用いることができる。
- [0030] 本発明の微細パターンの形成方法におけるレジストパターンの形成法の一例を、図1(a)及び(b)を参照しつつ説明する。まず、図1(a)に示されるように、半導体基板1などの被加工基板上に、化学增幅ポジ型感放射線性樹脂組成物を塗布し、必要に応じプリベーク(例えば、ピーク温度:70~150°Cで1分程度)を行い、フォトレジスト層2を形成する。次いで、図示されていないレチクル等フォトマスクを介して露光した後、必要に応じポストエクスポージャーベーク(PEB)(例えば、ピーク温度:50~150°C)を行い、現像し、更に、必要であれば現像後ベーク(例えば、ピーク温度:60~120°C)を行うことによって、図1(b)に示されるようなポジのレジストパターン3が形成される。
- [0031] 上記のレジストパターンの形成において用いられる半導体基板1は、ベアな半導体基板でもよいが、必要に応じ表面にシリコン酸化膜やアルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜、ITOなどの金属酸化膜、ポリシリコンなどのシリコン膜を有するシリコンなどの基板、或いは更にこれら基板上に、回路パターン或いは半導体素子などが形成された基板とされてもよい。また、化学增幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物の塗布は、例えばスピンドルコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬

塗布法など従来公知の方法によればよい。露光光源としては、例えばKrFエキシマーレーザー、ArFエキシマーレーザーなどの遠紫外線、X線、電子線などが用いられる。更に、フォトレジスト膜の現像剤は、使用する化学增幅ポジ型フォトレジストを現像することのできるものであればいずれのものでもよく、通常水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液が用いられる。現像法は、パドル法、スプレー法など、従来フォトレジストを現像するために用いられている方法によればよい。

[0032] また、レジストパターン上に酸で架橋された被覆層を形成し、これによってレジストパターン間の距離を狭くして、露光波長の限界解像度以下のパターンを形成する本発明の方法の一例を、図1(c)ー(e)を参照しつつ説明する。まず、図1(c)に示すように、化学增幅ポジ型フォトレジストにより形成されたレジストパターン3上に、本発明の微細パターン形成材料を塗布し、必要に応じ、例えば、65ー85°Cで1分程度ベークして、被覆層4を形成する。微細パターン形成材料の塗布は、従来感光性樹脂組成物を塗布する際に利用されている方法の何れの方法に依ってもよい。このような塗布法としては、例えばスピンドルコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法などが挙げられる。次いでレジストパターン3から酸を被覆層4に拡散させるため、例えば90ー130°Cで1分程度ベークが行われる。これによりレジストパターン3から酸が拡散し、図1(d)に示されるように、レジストパターンに隣接する被覆層4に架橋・硬化層5が形成される。被覆層4を水で現像して、架橋・硬化していない被覆層を除去することにより、図1(e)に示されるように、架橋・硬化層5により太らされたパターンが形成され、結果として、レジストパターン間が狭くなり、より微細化されたパターンが形成される。微細化されたパターンは、エッチングマスク、イオン注入マスクなど、基板の微細加工或いは被処理レジストマスクとして用いられる。

[0033] 従来公知の微細パターン形成材料を用いてレジストパターンの微細化を行う場合、現像欠陥が特に6インチ以上の大口径基板において発生し易い。このため、本発明の方法は基板として6インチ以上のものが用いられる場合、特に好ましい結果が得られる。

[0034] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

## 実施例 1

### [0035] (微細パターン形成材料の調製)

ポリビニルアセタール(アセチル化度:12mol%、アセタール化度:30mol%)100重量部と尿素誘導体(メキシメチルイミダゾリジノン)の水溶性架橋剤20重量部と水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)4重量部とを、純水と水溶性有機溶媒であるイソプロピルアルコールとの混合溶媒(純水95重量部に対して、イソプロピルアルコール5重量部)1470重量部に溶かし、微細パターン形成材料A(組成物A)を調製した。この微細パターン形成材料のpHは8.8であった。次いで、組成物Aを以下の「被覆層膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」に付した。

### [0036] (被覆層膜厚の検査)

AZ KrF-17B 80(クラリアント社製、「AZ」は登録商標(以下同じ))を6インチのベア(Bare)なシリコンウェハ上にスピinn塗布し、180°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、0.080 μm厚の反射防止膜を形成した。さらにAZ DX5240P(クラリアント社製)をスピinn塗布し、90°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0.585 μm厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を248.4nm KrFエキシマレーザー光により、ハーフトーンマスクを介して選択的に露光し、120°Cで60秒間ダイレクトホットプレートにてポストエクスポージャーベーク(PEB)した後、現像液としてAZ 300MIF(クラリアント社製; 2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用い、60秒間パドル現像することにより、シリコンウェハ上に直径0.220 μmサイズのホールパターンを形成した。このホールパターン上に、組成物Aを回転塗布し、85°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベークして、0.350 μmの膜を形成した。次いで、レジスト層と組成物Aとの界面での架橋反応を促進させるため、115°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベーク(ミキシングベーク)を行った後、純水で60秒間流水現像することにより、被覆層の形成を行った。CD-SEM(日立ハイテクノロジーズ社製S9220)を使用し、被覆層形成後のホールパターンの直径を測長し、初期ホール径との差を被覆層膜厚とした。結果を表1に示す。

### [0037] (現像後の欠陥検査)

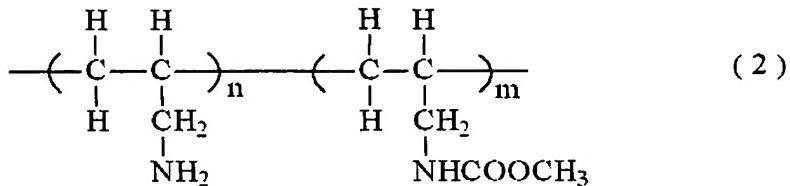
AZ KrF-17B 80(クラリアント社製、「AZ」は登録商標(以下同じ))を8インチの

ベア(Bare)なシリコンウェハ上にスピンドル塗布し、180°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、0.080 μm厚の反射防止膜を形成した。さらにAZ DX5240P(クラリアント社製)をスピンドル塗布し、90°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0.585 μm厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を248.4nm KrFエキシマレーザー光により、バイナリーマスクを介して選択的に露光し、120°Cで60秒間ダイレクトホットプレートにてポストエクスポージューベーク(PEB)した後、現像液としてAZ 300MIF(クラリアント社製; 2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用い、60秒間パドル現像することにより、シリコンウェハ上に直径0.250 μmサイズのホールパターンを形成した。このホールパターン上に、組成物Aを回転塗布し、85°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベークして、0.350 μmの膜を形成した。次いで、レジスト層と組成物Aとの界面での架橋反応を促進させるため、115°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベーク(ミキシングベーク)を行った後、純水で60秒間流水現像することにより、被覆層の形成を行った。表面欠陥検査計(KLAテクニコール社製、KLA-2115)を使用し、現像後の欠陥検査測定を行った。現像後の欠陥数の評価は、現像後のホールパターンにブリッジなどが形成され、ホールパターンがきれいに抜けて現像されていない場合を現像後の欠陥とし、ウェハ上の全欠陥数を、現像後の欠陥数とした。結果を表1に示す。

## 実施例 2

- [0038] TMAHに替えて、下記一般式(2)で示される部分メトキシカルボニル化ポリアリルアミン(PAA)(n=50、m=50、平均分子量:3000)を用いることを除き、実施例1と同様にして、微細パターン形成材料B(組成物B)を調製した。この微細パターン形成材料のpHは7.3であった。実施例1と同様にして、「被覆層膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表1に示す。

[0039] [化2]



### 実施例 3

[0040] TMAHに替えて、上記一般式(2)で表される部分メトキシカルボニル化ポリアリルアミン( $n=50$ 、 $m=50$ 、平均分子量:5000)を用いることを除き、実施例1と同様にして、微細パターン形成材料C(組成物C)を調製した。この微細パターン形成材料のpHは7.3であった。実施例1と同様にして、「被覆層膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表1に示す。また、組成物Cを以下の「塗布性の評価」に付した。

#### [0041] (塗布性の評価)

8インチのベア(Bare)なシリコンウェハ上に組成物Cを5、7.5、10cc吐出、3500回転でスピンドル塗布後、85°Cで70秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、微細パターン形成用感光性樹脂組成物の膜を形成した。この時、ウェハの端部分まで均一に塗布できているか目視により観察し、最小吐出量を求めた。結果を表2に示す。

### 実施例 4

[0042] TMAHに替えて、上記一般式(2)で表される部分メトキシカルボニル化ポリアリルアミン( $n=50$ 、 $m=50$ 、平均分子量:7000)を用いることを除き、実施例1と同様にして、微細パターン形成材料D(組成物D)を調製した。この微細パターン形成材料のpHは7.3であった。実施例1と同様にして、「被覆層膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表1に示す。

### 実施例 5

[0043] TMAHに替えて、上記一般式(2)で表される部分メトキシカルボニル化ポリアリルアミン( $n=70$ 、 $m=30$ 、平均分子量:5000)を用いることを除き、実施例1と同様にして、微細パターン形成材料E(組成物E)を調製した。この微細パターン形成材料のpHは7.3であった。実施例1と同様にして、「被覆層膜厚の検査」および「現像後の

欠陥検査」を行った。結果を表1に示す。

## 実施例 6

[0044] ポリビニルアセタール(アセチル化度:12mol%、アセタール化度:30mol%)100重量部と尿素誘導体の水溶性架橋剤20重量部と4重量部と上記一般式(2)で表される部分メトキシカルボニル化ポリアリルアミン( $n=50$ 、 $m=50$ 、平均分子量:5000)と川研ファインケミカル株式会社製非イオン界面活性剤アセチレノールEL1重量部とを、純水と水溶性有機溶媒であるイソプロピルアルコールとの混合溶媒(純水95重量部に対して、イソプロピルアルコール5重量部)1470重量部に溶かし、微細パターン形成材料F(組成物F)を調製した。この微細パターン形成材料のpHは7.3であった。実施例1と同様にして、「被覆層膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表1に示す。また、実施例3と同様にして、「塗布性の評価」を行った。結果を表2に示す。

[0045] 比較例1

ポリビニルアセタール(アセチル化度:12mol%、アセタール化度:30mol%)100重量部と尿素誘導体の水溶性架橋剤20重量部とを、純水と水溶性有機溶媒であるイソプロピルアルコールとの混合溶媒(純水95重量部に対して、イソプロピルアルコール5重量部)1470重量部に溶かし、微細パターン形成材料G(組成物G)を調製した。

[0046] 純水の替わりに、AZ R2デベロッパー(クラリアント社製)を用いることを除き、実施例1の「被覆層膜厚の検査」、「現像後の欠陥検査」と同様に「被覆層膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表1に示す。また、実施例3と同様にして、「塗布性の評価」を行った。結果を表2に示す。

[0047] 比較例2

組成物Gを用い、実施例1と同様にして、「被覆層膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表1に示す。

[0048] 表1. 被覆層膜厚の検査および現像後の欠陥検査

[表1]

例	組成物	アミン化合物	界面活性剤	現像液	被覆層膜厚(μm)	欠陥数(個/ウエハ)
実施例1	A	TMAH	なし	水	0.043	67
実施例2	B	PAA : n=50, m=50, Mw=3000	なし	水	0.068	78
実施例3	C	PAA : n=50, m=50, Mw=5000	なし	水	0.075	83
実施例4	D	PAA : n=50, m=50, Mw=7000	なし	水	0.076	85
実施例5	E	PAA : n=70, m=30, Mw=5000	なし	水	0.070	80
実施例6	F	PAA : n=50, m=50, Mw=5000	あり	水	0.079	80
比較例1	G	なし	なし	R2	0.078	85
比較例2	G	なし	なし	水	0.103	245

[0049] 表1から、微細パターン形成材料中にアミン化合物を含有しない場合、専用現像液を用いれば、現像後の欠陥数の少ないパターンを形成することができるが、水現像では、現像後のパターンの欠陥数が顕著に増加した。また、アミン化合物が含有されていない組成物を水現像した場合、被覆層膜厚が厚くなつた。しかしながら、アミン化合物を含んでなる微細パターン形成材料では、水現像後でも欠陥数は少なく、また、被覆層膜厚もアミン化合物を含有しない微細パターン形成材料を専用現像液で現像した時と同程度の厚さを示した。以上のことから、微細パターン形成材料にアミン化合物を含有させることにより、未架橋部分の溶解性が向上し、水現像でも現像後の欠陥数が少なく、被覆層膜厚が薄くかつ安定した膜厚の架橋・硬化被覆層が得られることがわかる。また、界面活性剤の添加によっては、被覆層膜厚、現像後の欠陥数に影響がないことがわかる。

[0050] 表2. 塗布性の評価

[表2]

例	組成物	アミン化合物	界面活性剤	組成物吐出量(cc)		
				5	7.5	10
実施例3	C	PAA : n=50, m=50, Mw=5000	なし	×	○	○
実施例6	F	PAA : n=50, m=50, Mw=5000	あり	○	○	○
比較例1	G	なし	なし	×	○	○

[0051] 表2中、○および×は次の結果を表す。

○： 8インチウエハ上にパターン形成材料が均一に塗布できた。

×： 8インチウエハエッジ部分に微細パターン形成材料の塗布ムラが観察された。

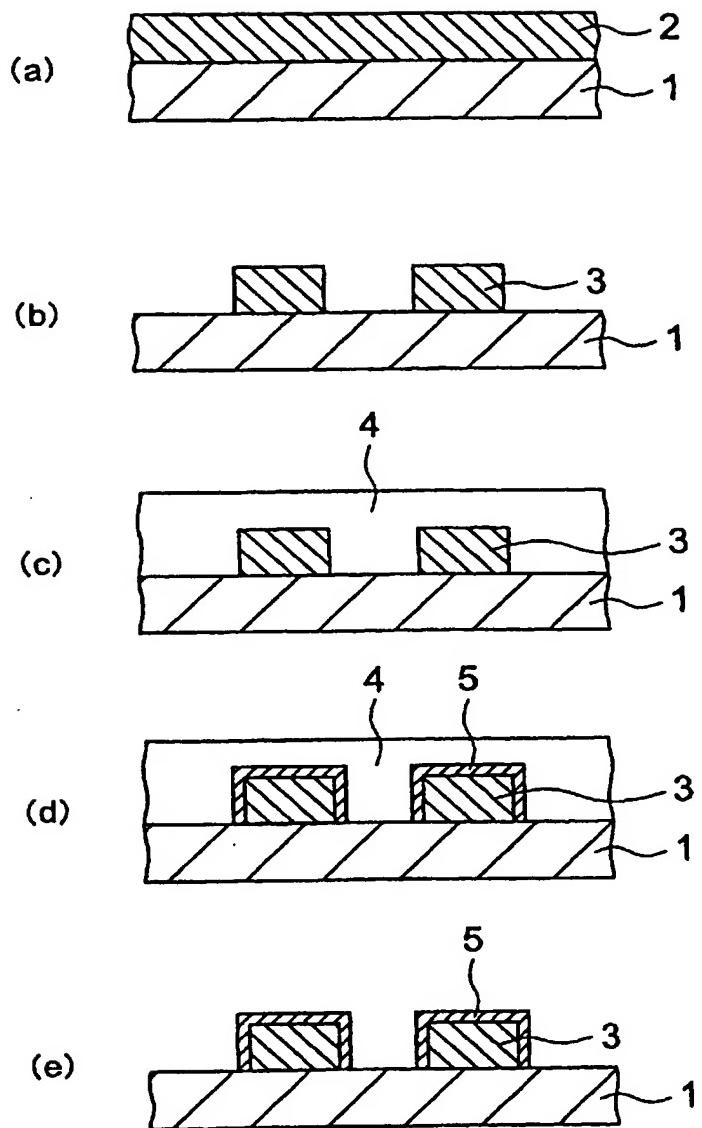
[0052] 表2から、界面活性剤を添加した組成物Fは5ccの吐出量で8インチウェハ全体を均一に塗布できたが、界面活性剤が添加されていない組成物C、組成物Gでは、8インチウェハ全体を均一に塗布するために7. 5ccの量を要した。このことから、微細パターン形成材料に界面活性剤を添加することによって、8インチウェハを均一に塗布するために必要な最小塗布量が減少することがわかる。

## 請求の範囲

- [1] 水溶性樹脂、水溶性架橋剤、および、水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒を含んでなる微細パターン形成材料であって、前記微細パターン形成材料が、ヒドラジン、尿素、アミノ酸、グルコサミン誘導体、またはアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基の少なくとも何れか一種でアミノ基が部分的に保護されたポリアリルアミン誘導体からなる第1級アミン化合物およびそれらのジメチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、ジメチルエチルベンジルアンモニウム塩またはN-メチルピリジニウム塩からなる第4級アミン化合物から選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を含んでなり、微細パターン形成材料のpHが7.0を超えるものであることを特徴とする微細パターン形成材料。
- [2] 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール誘導体、ポリビニルピロリドン誘導体およびポリアクリル酸誘導体から選ばれた少なくとも1種であり、前記水溶性架橋剤が、メラミン誘導体および尿素誘導体から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の微細パターン形成材料。
- [3] 前記アミン化合物が、分子量が1,000から10,000であるポリアリルアミン誘導体である、請求項1または2に記載の微細パターン形成用材料。
- [4] 界面活性剤を更に含んでなる、請求項1ー3のいずれかに記載の微細パターン形成材料。
- [5] 前記界面活性剤が、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンズルホン酸、アルキルベンゼンスルホネートからなる陰イオン界面活性剤、ラウリルピリジニウムクロライド、ラウリルメチルアンモニウムクロライドからなる陽イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアセチレニックグリコールエーテルからなる非イオン界面活性剤から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載の微細パターン形成材料。
- [6] 基板上にフォトレジストからなるレジストパターンを形成する工程、このパターン上に請求項1ー5のいずれかに記載の微細パターン形成材料を塗布し被覆層を形成する工程、前記レジストパターンと前記被覆層を加熱し、レジストパターンからの酸の拡散

によりレジストパターンに隣接する部分を架橋硬化する工程、および前記加熱後被覆層を水現像する工程を含んでなることを特徴とする微細パターンの形成方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.C1<sup>7</sup> G03F7/40, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> G03F7/40, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-73927 A (Mitsubishi Electric Corp.), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text; all drawings & DE 19814142 A1 & US 5858620 A	1, 2, 4, 6
Y	JP 2001-109165 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 20 April, 2001 (20.04.01), Full text; all drawings & EP 1223470 A1 & WO 01/25854 A1	5
A		3
Y		1-4, 6
A		
P, X	JP 2004-77951 A (Fujitsu Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Full text; all drawings & EP 1398671 A1	1, 2, 4, 6
P, Y		5
P, A		3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 June, 2004 (28.06.04)Date of mailing of the international search report  
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007829

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-204399 A (Mitsubishi Electric Corp.), 30 July, 1999 (30.07.99), Full text; all drawings & DE 19843179 A1 & US 6319853 B1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 G03F7/40, H01L21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 G03F7/40, H01L21/027

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-73927 A (三菱電機株式会社)	1, 2, 4, 6
Y	1998. 03. 17, 全文, 全図	5
A	& DE 19814142 A1 & US 5858620 A	3
Y	JP 2001-109165 A (クラリアント ジャパン 株式会社)	5
A	2001. 04. 20, 全文, 全図 & EP 1223470 A1 & WO 01/25854 A1	1-4, 6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 2004

国際調査報告の発送日

13. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 裕美

2H 3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PX	JP 2004-77951 A (富士通株式会社)	1, 2, 4, 6
PY	2004. 03. 11, 全文, 全図	5
PA	& EP 1398671 A1	3
A	JP 11-204399 A (三菱電機株式会社) 1999. 07. 30, 全文, 全図 & DE 19843179 A1 & US 6319853 B1	1-6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**